

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

N



Generate Collection

Print

L6: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 1, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-339265

DERWENT-WEEK: 199045

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Selective permeable membrane of polyether ketone - contg. di:benzo:furan,
ketone phenylene:oxy phenylene ketone unit

PRIORITY-DATA: 1989JP-0063844 (March 17, 1989)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC



JP 02245228 A

October 1, 1990

000

INT-CL (IPC): B01D 71/52; D01D 5/24; D01F 6/76

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02245228A

BASIC-ABSTRACT:

Selective permeable membrane consists of polyether ketone with at least one unit of (a) and opt. (b); where A = -O-, -CO-, -S-, bivalent alkylene group or chemical bond; n = 0, 1, or 2. Mole ratio of (a):(b) is 10:90-100:0. The viscosity of 0.5% (wt./vol.) polymer in H₂SO₄ is 0.2 dl/g, at 25 deg.C.

The polymer can be produced e.g. from 2,8-bis(4-halogenobenzoyl)-dibenzofuran (opt. mixts.) with aromatic active dihalide by etherification condensation polymerisation with the carbonate of an alkali metal, in the presence of silica system catalyst.

USE/ADVANTAGE - The selectively permeable membrane is used for classification or purification process or bioreactor and bio-product. The membrane has good thermal resistance, so, its selective permeability is not changed by wet sterilization. Also, it has excellent acid resistance, alkali resistance, and organic solvent resistance, so, its selective permeability is not changed by contacting it with ketones or alcohols.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)10月1日

B 01 D 71/52

71/66

71/72

D 01 D 5/24

D 01 F 6/76

6/78

A

Z

7824-4D

7824-4D

7824-4D

8521-4L

6791-4L

6791-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑥ 発明の名称 ポリエーテルケトン系重合体選択透過膜

⑦ 特 願 平1-63844

⑧ 出 願 平1(1989)3月17日

⑨ 発 明 者 土 井 正 一 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑩ 発 明 者 田 辺 恒 彰 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑪ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

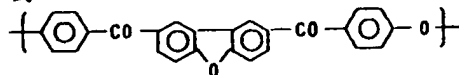
明 細 書

1. 発明の名称

ポリエーテルケトン系重合体選択透過膜

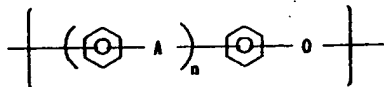
2. 特許請求の範囲

(イ) 式



で示される構成単位及び

(ロ) 一般式



(式中のAは-O-、-CO-、-S-、二価のアルキレン基又は化学結合であり、nは0、1又は2である)

で示される構成単位の中から選ばれる少なくとも1種の構成単位から成る分子構造を有し、分子中の構成単位(イ)と構成単位(ロ)とのモル比が10:90ないし100:0の範囲内にあり、かつ濃硫酸中、濃度0.5% (重量/容量)の溶液としたときの、25℃における還元粘度

0.2 dl/gのポリエーテルケトン系重合体よりなる選択透過膜

3. 発明の詳細な説明

(本発明の技術分野)

本発明は、限外濾過膜等の選択透過膜に関し、さらに詳しくは、新規なポリエーテルケトン系重合体からなる耐酸・アルカリ性、耐熱性、耐有機溶剤性に秀れた選択透過膜に関する。

(従来技術)

膜分離技術進展の歴史は、膜素材の探索の歴史でもあった。膜分離が初めて実用化されるきっかけとなったLoeb-Sourirajanの非対称性逆浸透膜は酢酸セルロースから得られた。酢酸セルロースは現在でも逆浸透膜等の素材として広く用いられているが、耐バクテリア性、耐酸、アルカリ性、耐熱性、耐有機溶剤性に乏しく使用用途は限定されている。逆浸透膜素材として同様に利用されているポリアミドも、耐酸・アルカリ性、耐熱性、耐有機溶剤性に乏しい。

最近のバイオテクノロジーの発展に伴ない、バ

イオリアクターとして、また、バイオ生産物の分離精製に膜が使われだしている。これらの用途に使われる膜においては、蒸気滅菌（オートクレーブ処理）に耐えうる耐熱性、膜洗浄に用いる水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ及びバイオ生産物である有機酸等に耐える耐酸・アルカリ性、バイオ生産物であるアルコールや、タンパクの分離等に用いるアセトン等に耐える耐有機溶剤性といった性能がトータルに満たされることが必要である。

最近、スーパーエンブラである、ポリスルホンが膜として利用されている。耐酸・アルカリ性は従来の素材より著しく改善され、耐熱性も向上しているが、耐有機溶剤性は不十分であり、例えば、バイオリアクターで生成したアルコールにより膜が膨潤し物性が変化するという問題点を有する。

また、ポリスルホンよりさらに耐熱性を向上させたポリエーテルスルホンも膜素材として利用されているが、その耐有機溶剤性は不十分である。例えば、バイオ生産物の精製過程で用いられるア

セトンに対する耐性は低く、膜性能が維持できない。

特開昭60-51503号公報には、芳香族ポリエーテルイミドからなる膜が開示されている。ポリエーテルスルホンに匹敵する耐熱性に加え、耐有機溶剤性も向上している。しかし、その反面、耐アルカリ性は、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンに劣り、バイオ生産物の分離において殺菌の目的で汎用的な次亜塩素酸ナトリウム水溶液、水酸化カリウムの水溶液との接触により膜の選択透過性に変化することが示されており、実用的ではない。

一方、ポリエーテルエーテルケトンや既に知られているポリエーテルケトン（例えば、I. C. C. 社製 VICTREX®）のような結晶性の重合体は、秀れた耐薬品性を示し、濃硫酸にしか溶解しないといわれている。それがゆえに、製膜性に乏しく、選択透過膜として実用的な素材ではない。

このように、数多くの素材が製膜材料として探索されてきたが、実用化されている素材のうち、最も耐熱性に秀れたポリエーテルスルホンより耐

酸・アルカリ性、耐有機溶剤性に優るものではなく、ゆえにバイオ生産物の分離、精製にあたって汎用的に使用できる選択透過膜はなかった。

（発明が解決しようとする課題）

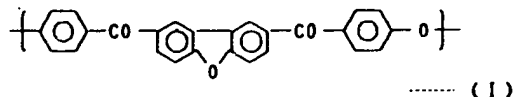
本発明は、耐酸・アルカリ性、耐熱性、耐有機溶剤性及び製膜性あわせしたトータルの性能が従来の素材より格別に秀れた素材から成る膜を提供することを目的とする。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、ある特殊な構造を有するポリエーテルケトン系重合体が、秀れた耐酸・アルカリ性、耐熱性、耐有機溶剤性を示す一方、きわめてごく限られた溶剤に溶解し製膜性も良好で、選択透過性に秀れた膜が得られることを見出した。

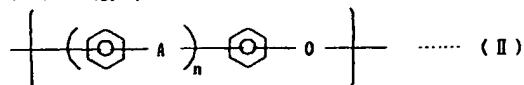
すなわち、本発明は、

（イ）式



で示される構成単位及び

（ロ）一般式



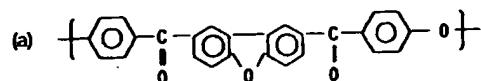
（式中のAは-O-、-CO-、-S-、二価のアルキレン基又は化学結合であり、nは0、1又は2である）

で示される構成単位の中から選ばれる少なくとも1種の構成単位から成る分子構造を有し、分子中の構成単位（イ）と構成単位（ロ）とのモル比が10：90ないし100：0の範囲内にあり、かつ濃硫酸中、濃度0.5%（重量／容量）の溶液としたときの、25℃における還元粘度0.2 dl/g以上に相当する分子量を有するポリエーテルケトン系共重合体よりなる選択透過膜である。

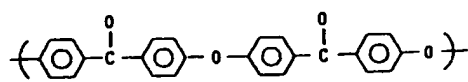
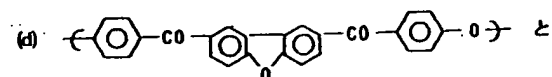
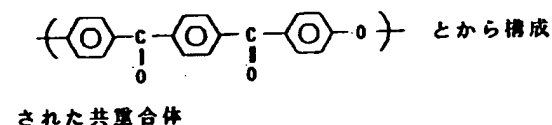
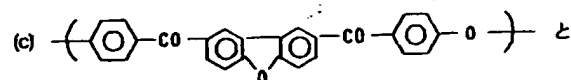
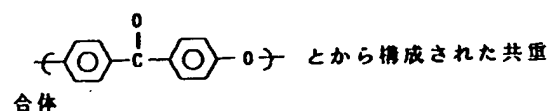
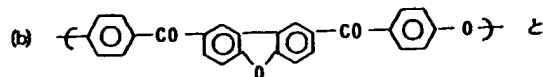
選択透過膜とは、精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透膜、浸透気化膜等、2種以上の混合物のうち1種以上を選択的に透過させ、他は透過させない性質を有する膜をいう。本発明ではその選択透過膜の形態は、平膜、管状膜、中空糸膜等、公知の形態が適用できる。また、不織布や他の多孔体上

に支持させてもよい。

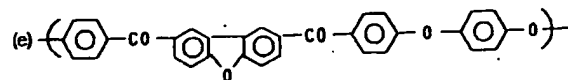
本発明の選択透過膜を構成する重合体の例としては次のようなものがある。



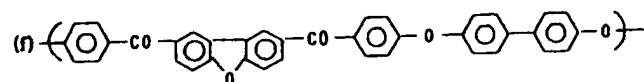
よりなる重合体



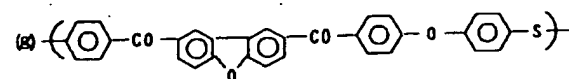
とから構成された共重合体



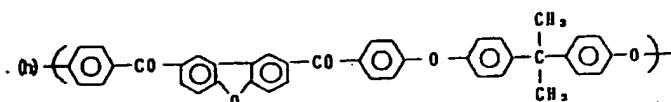
から構成された重合体



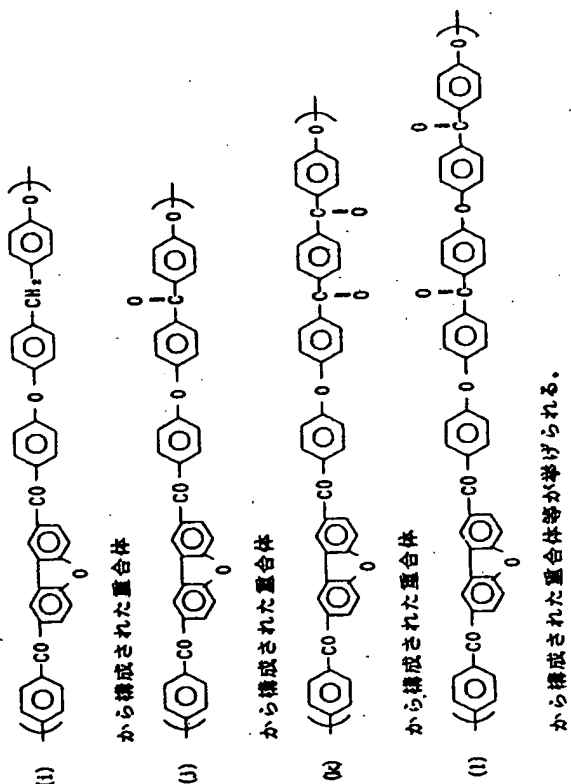
から構成された重合体



から構成された重合体



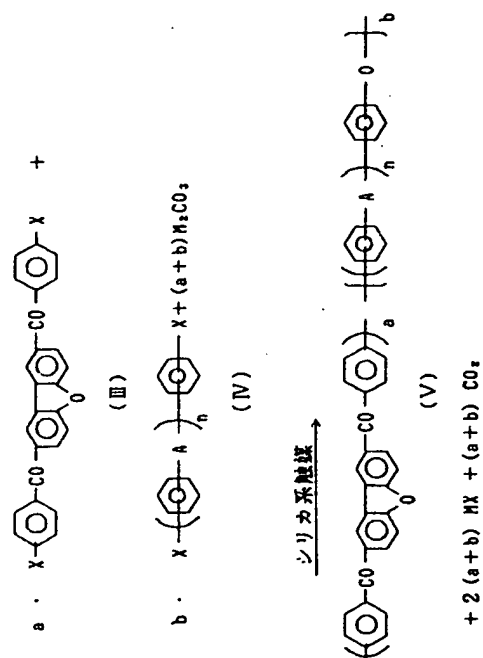
から構成された重合体



このようなポリエーテルケトン系重合体は、例えばシリカ系触媒の存在下、2,8-ビス(4-ハロゲノベンゾイル)-ジベンゾフラン単独または芳香族活性ジハライドとの混合物を、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩により自己エーテル化縮重合させるか、あるいはアルカリの存在下、2,8-ビス-(4-ハロゲノベンゾイル)-ジベンゾフラン及び2,8-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)-ジベンゾフランの縮重合またはその少なくとも一方を成分とした芳香族活性ジハライドと芳香族ジヒドロキシ化合物との縮重合反応によって製造することができる。

シリカ系触媒の存在下に、2,8-ビス(4-ハロゲノベンゾイル)-ジベンゾフランと芳香族活性ジハライドを、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩により自己エーテル化縮重合させる反応は、次の反応式に従って進行する。

以下 余白



4,4'-ビス(4-フルオロベンゾイル)ビフェニル、

4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ビフェニル、

4,4'-ビス(4-フルオロベンゾイル)ジフェニルスルフィド、

4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルスルフィド、

4,4'-ビス(4-フルオロベンゾイル)ジフェニルメタン及び

4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルメタン、

などを挙げることができる。なお、これらの化合物中のフェニレン基は、所望に応じ、前記縮重合反応に対して不活性な置換基により置換されていてもよい。

これらの芳香族活性ジハライドは、単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせ用いてもよい。さらに、本発明共重合体の特性をそこなわない範囲内で、その一部を4,4'-ジクロロジフ

(ただし、Xはハロゲン原子、Mはアルカリ金属、A及びnは前記と同じ意味をもつ)

この際、各原料化合物のモル比a:bは、10:90ないし100:0の範囲で選ぶことが必要である。

このようにして得られるポリエーテルケトン系共重合体中のエーテル酸素はアルカリ金属炭酸塩に由来するものである。

上記の反応において用いる一般式(IV)の芳香族活性ジハライドとしては、例えば

4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、

4,4'-ジクロロベンゾフェノン、

4,4'-ジプロモベンゾフェノン、

4,4'-ジフルオロテレフタロフェノン、

4,4'-ジクロロテレフタロフェノン、

4,4'-ジフルオロイソフタロフェノン

4,4'-ジクロロイソフタロフェノン

4,4'-ビス(4-フルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル、

4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、

エニルスルホンのようなスルホン基を含む芳香族活性ジハライドで置き換えることもできる。

これらの芳香族活性ジハライドやこれと反応させる2,8'-ビス(4-ハロゲノベンゾイル)-ジベンゾフランのハロゲン原子としては、フッ素が反応性が高く、短時間で高分子量体を与えるので有利であるが一般に高価であるという欠点がある。これに対し、塩素の場合は対応するフッ素化合物に比べると反応は遅いが触媒又は触媒と助触媒を併用すれば反応を促進することができ、しかも塩素化合物は安価であるので工業的に有利である。

また、この反応において用いられるアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩としては、例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムカリウムなどが好ましく挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、カリウム塩とナトリウム塩とを比較した場合、一般にカリウム塩は

反応が速く、ナトリウム塩は副反応が少い特徴がある。カリウム塩とナトリウム塩の混合物も好適に用いられる。

これらのアルカリ金属塩は微粉碎して用いる方が反応速度が速く、またその使用量は、高重合体を得るためには、モノマー1モルに対し、アルカリ金属として少なくとも2g原子(炭酸塩では1モル、炭酸水素塩では2モル)が必要である。過剰のアルカリ金属塩を用いることにより、反応速度を大きくすることができるが、あまり大量のアルカリ金属塩を用いることは、製造コスト面で不利である上、場合によっては好ましくない副反応が生じるおそれがある。したがって、アルカリ金属塩の好ましい使用量は、原料モノマー1モルに対し、炭酸塩の場合1~4モル、炭酸水素塩の場合2~8モルの範囲で選ばれる。特に好ましいアルカリ金属塩の使用量はモノマー1モルに対し炭酸塩の場合1~1.5モル、炭酸水素塩の場合2~3モルである。

アルカリ金属炭酸水素塩は、アルカリ金属炭酸

粘度が上昇して好ましくない場合がある。

またこの反応は助触媒として、銅、銅化合物やアルカリ金属フルオリドを添加することにより促進させることができる。これらの助触媒の添加効果は、反応速度が比較的遅いモノマーとして塩素化合物を用いた場合や、アルカリ金属塩としてナトリウム塩を用いた場合に特に顕著である。シリカ系化合物触媒が存在しない場合にはこれらの助触媒の効果は小さい。助触媒として用いられる銅及び銅化合物としては金属銅及び各種の一価又は二価の銅化合物などがあり、特に好ましいものとしては、各種ハロゲン化第一銅(塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅等)、ハロゲン化第二銅(塩化第二銅、臭化第二銅等)、酸化第一銅、酸化第二銅、水酸化銅、硫酸銅、塩基性炭酸銅、銅アセチルアセトナート、酢酸銅、硫化銅などが挙げられる。これらは混合物として使用してもよいし、また、無水あるいは結晶水を含んだ形で使用してもよい。アルカリ金属フルオリドとしては、フッ化カリウム、フッ化セシウムが好適である。

塩に比べ、多量に必要であり、また反応に際して水を発生するのでこれを除去する必要があるが、反応速度が大きいと言う特徴を有する。

この反応においては、シリカ系触媒を用いることが必要である。このシリカ系触媒としては、例えば乾式シリカ、湿式シリカ、シリカゲルなどのシリカ系触媒のほかシリカアルミナ系触媒を使用することができる。このシリカアルミナ系触媒としては、種々の組成のシリカアルミナ以外に、ゼオライト、活性白土、セピオライト、モンモリロナイト、ケイソウ土などの鉱物系化合物を挙げることができる。

これらの触媒は、微粉碎して用いる方が、反応が速く進行するので好ましく、またその使用量については特に制限はないが、通常原料モノマーに対し、0.1~10.0重量%、好ましくは1~30重量%の範囲で選ばれる。この使用量が0.1重量%未満では触媒の添加効果が十分に発揮されないし、また10.0重量%を超えると、添加量の割には反応速度はあまり速くならず、むしろ反応系の

助触媒添加量は特に制限はないが、触媒量に対して0.1~10重量%が好ましい。

助触媒は単に触媒と共に反応系に添加してもよいし、銅塩の場合にはあらかじめ触媒表面に担持させたり、ゼオライト中のアルカリ金属イオンを銅イオンに置換して用いることもできる。

この反応は無溶媒で行うことができるが、適当な溶媒中に行ってもよい。一般に、縮重合による芳香族ポリエーテルケトン製造においては、生成する芳香族ポリエーテルケトンが結晶質であり溶媒に溶けにくいいため、300℃以上の高温で反応を行う必要があり、したがって高温で安定な芳香族スルホンや芳香族ケトンなどの特殊な溶媒を用いる必要がある。これに対し、本発明の重合体はジベンゾフラン単位の含有量がある値以上であれば非晶質であるため、一般の溶媒にも可溶であつて、スルホンなどのより一般的な溶媒を用いて、300℃以下の低温で重合を行うことも可能である。

この反応に用いることのできる溶媒については特に制限はなく、反応温度において安定なもので

あれば任意の溶媒を用いることができる。このような溶媒としては、例えばアセトフェノン、ベンゾフェノン、イソフタロフェノン、キサントン、フェノキシベンゾフェノンなどのケトン類、スルホラン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホンなどのスルホン類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジフェニルエーテルなどのエーテル類、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどのアミド酸、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、デカリンなどの炭化水素類、塩素化ビフェニル、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらの溶媒は沸点が高く、常圧で反応に使用しうるものであるが、加圧下で反応させる場合には、より沸点の低い溶媒を用いることもできる。また、極性の高い溶媒中の方が、該重合反応は容易に進行する傾向にある。

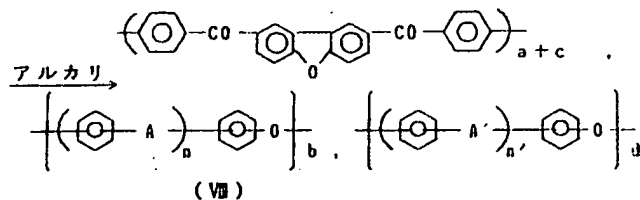
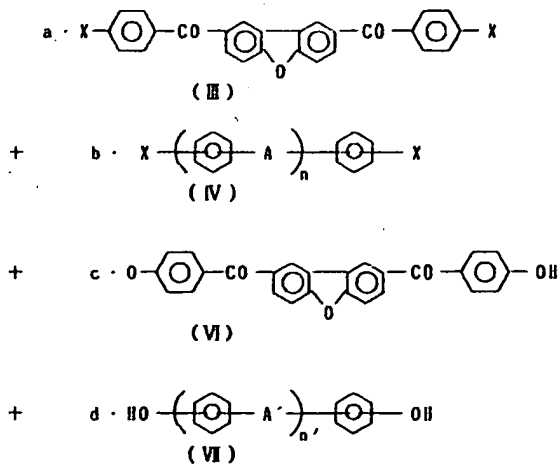
溶媒の使用量については特に制限はないが、反応の効率と反応液の粘性とのかねあいから、重合体濃度が5~50wt/vol%となる範囲が適当である。

反応温度は、使用するハライドの種類やアルカリ金属塩の種類等の反応条件によって異なるが、通常150~400℃の範囲で選ばれる。この温度が150℃未満では反応速度が遅すぎて実用的でなく、また400℃を超えると好ましくない副反応が起こりやすくなる。

また、得られた重合体溶液は、従来法の塩化メチル、4-フルオロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン等の活性ハライド化合物による末端安定化反応を行うこともできる。

このようにして得られた重合体溶液は、冷却固化した後粉碎し、アセトンやメタノール等の有機溶媒および水で洗浄するかまたは溶媒に溶解後、非溶媒中に沈殿させることにより精製重合体を得る。シリカを除去する必要がある時はクロロホルム等の溶媒にポリマーを溶解してろ過するかアルカリ水溶液で洗浄すればよい。また、助触媒の銅化合物は硝酸や各種銅キレート剤含有液またはアルカリ水溶液等で処理することにより、除去することができる。

次に、本発明のポリエーテルケトン系重合体を、アルカリの存在下、2,8-ビス-(4-ハロゲンベンゾイル)-ジベンゾフラン及び2,8-ビス-(4-ヒドロキシベンゾイル)-ジベンゾフランの縮重合またはその少なくとも一方を成分として求核置換反応により、縮重合させることによって得る場合は、以下の反応式に従って行うことができる。



(式中のX, A, nは前記と同じものであり、A', n'は前記したA及びnと同じ意味をもつ)

上記式において4種のモノマー成分のうち1種または2種のモノマー成分は添加しなくてもよいが、本発明で用いる重合体を得るためには、ベンゾフラン構造を持つモノマーの総和とその他のモノマーの総和のモル比 $(a+c)/(b+d)$ が0.1/0.9~1/0の範囲にあることが必要である。

また、高重合体を得るためには、ハライドモノマーの総和とフェノールモノマーの総和のモル比 $(a+b)/(c+d)$ が0.95/1.0~1.05/1.0特に好ましくは1.0/1.0~1.03/1.0の範囲にあることが望ましい。

この反応において用いられる一般式(IV)の芳

香族活性ジハライドとしては先に例示したものと
同じものを使用することができる。また、一般式
(VI) の芳香族ジヒドロキシ化合物の例としては

ヒドロキノン、

レゾルシン、

4,4'-ビフェノール

4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、

4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、

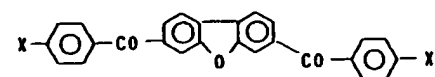
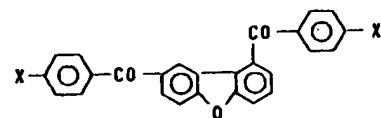
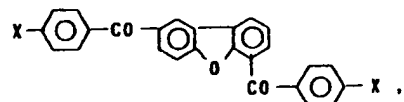
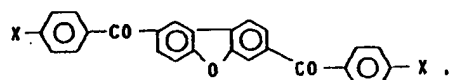
2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロ
パン、

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2'-ビス
(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

4,4'-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ジ
フェニルエーテル、ナフタレンジオールなどを挙
げることができる。

また4-ヒドロキシチオフェノールや4,4'-
ジチオハイドロキノンのようなチオフェノール類
も同様に用いることができるし、本発明の効果を
そこなわない程度であれば、4,4'-ジヒドロキ

シは、ジベンゾフランと4-ハロゲノベンゾイル
クロリドとをフリーデルクラフツ反応させること
によつて、容易に製造することができる。この際
少量の異性体が生成するがこれらは再結晶によつ
て除去することができるし、30%以下ならばそ
のまま反応に用いてもよい。このような異性体と
しては、例えば



などがある。

シジフェニルスルホンのようなスルホン基を含有
する化合物を併用することもできる。

この反応におけるアルカリとしては、アルカリ
金属の炭酸塩や炭酸水素塩を用いることができる。
これらのアルカリ金属塩としては、前記の方法で
挙げた各種のアルカリ金属塩を用いることができ
る。これらのアルカリ金属塩は、全フェノール性
モノマー1モルに対し、アルカリ金属として0.5
~4g原子になるような割合で用いられる。

さらにこの方法においてはフェノール性モノマ
ーをあらかじめアルカリ金属塩にしておいて反応
に供することもできる。

この反応は無溶媒で行ってもよいし、適当な溶
媒中に行ってもよい。該溶媒としては、前記の方
法で挙げた各種溶媒を用いることができる。反応
温度は、通常150~400℃の範囲で選ばれる。

重合体の末端安定化や精製も前記の方法で述べ
たと同様に行うことができる。

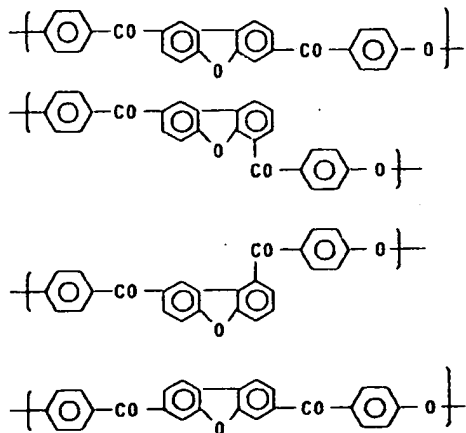
本発明で用いる共重合体の製造に用いる2,8-
ビス(4-ハロゲノベンゾイル)-ジベンゾフラ

また、本発明で用いる重合体の製造に用いる2,
8-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)-ジベン
ゾフランは、前記の2,8-ビス(4-ハロゲノ
ベンゾイル)-ジベンゾフランを加水分解すること
によつて、容易に製造することができる。

本発明の選択透過膜を構成する重合体は、前記
の方法以外に、フリーデルクラフツ反応によつて
も製造することができる。例えばジクロロメタン
のような溶媒中において、無水塩化アルミニウム
触媒の存在下、ジベンゾフラン二酸クロリドとジ
フェノキシベンゾフェノンとを反応させることに
より、前記(i)で示した共重合体を得られる。この
フリーデルクラフツ反応においても、得られる重
合体は非晶性であつて溶媒に可溶であるため、従
来の結晶質ポリエーテルケトンに比べて、高分子
量体を得られやすいが、分岐などの異種結合が生
成しやすいうえに使用後の塩化アルミニウムの処
理に問題があり、工業的方法とはいえない。

本発明のポリエーテルケトン系共重合体中の
(イ)の構成単位は、前記式(1)で示されるも

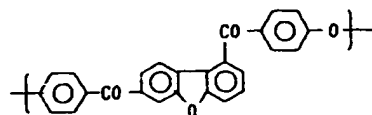
のであるが、その原料化合物に由来するジベンゾフラン異性体構造を含むことがある。このようなものであっても、異性体構造の含有割合が30モル%以下であれば、特に問題はない。このような(イ)構成単位の異性体構造としては、例えば次に示すものである。



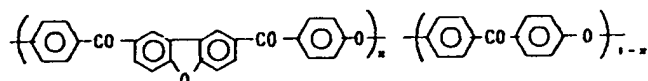
においてxの値を種々変化させたもの、あるいはビフェニル構造やナフタレン構造を導入したような種々の芳香族ポリエーテルケトンが知られているがこれらはすべてN-メチル-2-ピロリドンにも不溶性であって、これまでに有機溶剤に溶解する全芳香族ポリエーテルケトンは知られておらず、当然全芳香族ポリエーテルケトンよりなる選択透過膜は知られていない。

したがって本発明において芳香族ポリエーテルケトンのエーテル結合の一部をジベンゾフラン構造にすることにより、きわめてごく限られた有機溶媒例えばN-メチル-2-ピロリドンに溶解する重合体を得られ、そして選択透過膜が得られることは全く予想外のことである。

本発明の選択透過膜を構成する重合体は、濃硫酸中0.5% (重量/容量) 溶液として、温度25℃において測定した還元粘度0.2 dl/g以上に相当する分子量を有することが必要である。この還元粘度が0.2 dl/g未満のものでは、機械的特性に劣り、製膜性に乏しい。

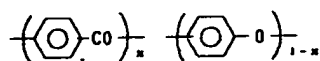


また、本発明のジベンゾフラン構造を有する重合体はジベンゾフラン単位の含有量が少ない時にはこれまで報告されている芳香族ポリエーテルケトンと同様にN-メチル-2-ピロリドンにも溶解しないが、ジベンゾフラン単位の含有量がある値以上では溶解するようになる。N-メチル-2-ピロリドンに溶解する重合体組成は、重合体の種類によって異なるが例えば式



で表わされる重合体の場合には、おおよそx > 0.5で80℃のN-メチル-2-ピロリドンに可溶となる

これまでに、一般式



また、本発明の選択透過膜を構成する重合体は、種々の化学修飾を行なうことにより膜性能を変えることができる。化学修飾としては、置換基の導入、グラフト、重合、架橋等があげられる。

化学修飾は製膜した後実施することもできる。この場合は界面、反応、吸着、コーティング等により官能基、他の化合物、重合体を化学結合によって膜の表面のみに導入することができる。さらに架橋を行なって性能を向上することもできる。

また、他の重合体とのブレンドによっても膜性能をかえられる。

本発明の選択透過膜の構造については、電子顕微鏡で表面を観察したときに孔の見えないいわゆるスキン層を有する膜でも、孔が存在する膜でも可能であり、断面はスポンジ状、指状構造等公知の構造のものが可能である。

性能についても透水量、分画分子量等目的に応じて作りわけることが可能である。

以下 余白

このようにして得られた重合体を用いて製膜する。製膜にあたっては、従来公知の技術が適用できる。特に乾湿式法が好ましい。

まず、重合体を溶剤に溶解して、重合体溶液を得る。

溶剤としては、非プロトン性極性有機溶媒が用いられる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等が用いられるが、好適なのはN-メチル-2-ピロリドンである。これらの溶剤は、単独または混合して用いられてよい。

重合体溶液中の重合体濃度は、重合体の種類や分子量等によって異なるが10～30重量%であることが、使用に耐えうる膜強度を得るために好ましい。

重合体溶液には、相分離促進、粘度調整等の目的で添加剤を加えることができる。添加剤としては、従来公知のものを利用することができる。ポリエチレングリコール等のグリコール類、ポリビニルピロリドンのような水溶性重合体の他にも、

である。

一般には、水が用いられるが、重合体の溶媒、非溶媒の混合物、例えば溶媒の水溶液等を用いることによって、膜の選択透過性を制御することができる。

また、キャストしてから凝固浴へ挿入するまでの時間、雰囲気(温度、湿度)を変えることによっても、膜の選択透過性を制御することができる。凝固浴の温度は、用いる非溶媒の性質によるが、-20～150℃の間で選択される。10～80℃が作業上好ましい。

中空糸膜を製膜する場合には、例えば以下のように行う。

重合体溶液を環状ノズルから直接または一旦気体中に吐出した後、凝固浴へ導入し脱溶媒することにより得られる。ノズル吐出時の重合体溶液の温度は、紡糸のやりやすい粘度になるように制御しうる。また、この温度で膜の選択透過性の制御もできる。ただし、重合体溶液は環状ノズルの内部では相分離していないことが好ましい。

塩、低分子量有機物を挙げるができるが、重合体の溶媒、そして凝固浴として用いられる重合体の非溶媒の両方に相溶性があり、かつ重合体に対して非溶媒であるものを添加剤として用いると選択透過性、強度共に更に秀れた膜が得られる。

また、微粉シリカのように、重合体の溶媒、凝固浴中の非溶媒の両方に相溶性のないものであっても、選択透過性向上等の目的によって用いられる。

また、添加剤は2種以上であってもよい。

重合体溶液の調製は、従来公知の方法が用いられる。なお、重合体の種類によっては、150℃程度の高温が好ましい場合がある。

この重合体溶液を用いて平膜を製膜する場合は例えば以下のようにして行う。

重合体溶液をガラス板上にキャストし、ガラス板ごと凝固浴の中へ挿入し脱溶媒することにより得ることができる。

凝固浴としては、重合体の非溶媒であり、少なくとも重合体中の溶媒と相溶性があることが必要

環状ノズルの芯部に流す流体は、空気等の気体、水、重合体の溶媒または非溶媒またはそれらの混合物といった液体等が用いられる。これらは、得られる膜の選択透過性制御のために適宜選ばれる。

重合体溶液は一旦、空気等の気体中に吐出される方が好ましい。直接凝固浴中に導入すると、そうでない場合に比べて選択透過性の劣る膜しか得られないことが多い。

気体部分を走行する時間すなわち空中走行距離や気体部分の雰囲気、凝固浴の組成、温度等は、平膜製膜時と同様、膜の選択透過性制御に有効である。

(発明の効果)

以上、述べてきたような重合方法、製膜方法によって得られる本発明の膜は、

①耐熱性に富み、蒸気滅菌処理によっても膜の選択透過性が変化しない。

②耐酸・アルカリ性に富み、有機酸や、膜洗浄剤であるアルカリとの接触によっても膜の選択透過性が変化しない。

③耐有機溶剤性に富み、アセトンのようなケトン類、アルコール類との接触によっても膜の選択透過性が変化しない。

など、トータルな性能が秀れている。

従って、上記のような処理や試薬との接触が不可避なバイオリアクター及びバイオ生産物の分類精製プロセスのような、従来不可能であった膜プロセスが可能となり、生産性が著しく向上することが期待される。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

モノマー製造例

2,8-ビス(4-フルオロベンゾイル)-ジベンゾフランの製造

2ℓ四つ口フラスコにジベンゾフラン 17.7 g (1.05モル)、塩化アルミニウム 43.4 g (3.25モル)、ニトロベンゼン 700 ml を仕込み、窒素雰囲気下でかきまぜながら、p-フルオロベン

ゾイルクロリド 34.9 g (2.2モル) を約30分かけて滴下した。続いて反応温度を100℃に上昇させ1時間その温度に保持した。冷却後反応物を大量のメタノール(95%)に注ぎ、生じた沈澱を水、及びメタノールで洗浄したのち、トルエンより再結晶して目的物 31.0 g (収率72%) を得た。

同様の操作で対応するクロル体(2,8-ビス(4-クロロベンゾイル)-ジベンゾフラン)を製造した。

重合体製造例1

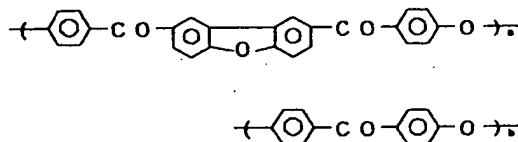
200 ml フラスコに、モノマー製造例で得られた2,8-ビス(4-フルオロベンゾイル)-ジベンゾフラン 20.6 g (0.05モル)、炭酸カリウム 11 g (0.08モル)、シリカ(日本アエロジル社製、アエロジル 300) 2.0 g 及びジフェニルスルホン 3.0 g を仕込み、窒素置換したのち、30分間要して室温から300℃に昇温し、そのまま2.5時間反応させた。冷却後、反応物を粉碎し、水、アセトンで繰り返し洗浄して、淡黄紫色

粉末 19.3 g を得た。この生成物はクロロホルム、N-メチルピロリドン、濃硫酸に溶解し、濃硫酸中0.5% (重量/容量)、25℃での還元粘度は0.58 dl/gであった。この重合体は広角X線回折より非晶質であることが確認され、またガラス転移点は230℃であった。

重合体製造例2

200 ml フラスコにモノマー製造例で得られた2,8-ビス(4-フルオロベンゾイル)-ジベンゾフラン 8.24 g (0.02モル)、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 4.36 g (0.02モル)、炭酸カリウム 9.66 g (0.07モル)、シリカ(日本アエロジル社製アエロジル 300) 1.0 g 及びベンゾフェノン 2.5 g を仕込み、窒素置換した後かきまぜながら約30分間要して室温から280℃に昇温し、そのまま4時間反応させた。反応液は黄色粘稠溶液となった。これを冷却後粉碎し、アセトン、水で繰り返し洗浄した後、クロロホルムに溶解して、濾過して大量のメタノール中へ沈澱させ、白色の重合体粉末 11.3 g を得た。

この生成物はクロロホルムのほかに、N-メチルピロリドンにも容易し、濃硫酸中0.5% (重量/容量)、25℃での還元粘度は0.83 dl/gであった。この重合体は広角X線回折より非晶質であることが確認され、またDSCで測定したガラス転移点は207℃であった。またこの重合体の元素分析値は構造式



において $a = 0.5$, $b = 0.5$

で表わされるものと一致した。

同様にして、2,8-ビス(4-フルオロベンゾイル)-ジベンゾフランと4,4'-ジフルオロベンゾフェノンのモル比をかえて $a = 0.7$, $b = 0.3$ 及び $a = 0.3$, $b = 0.7$ の重合体も調製した。その物性を第1表に示す。

第 1 表

モル比		ガラス 転移点 (℃)	有機溶媒への溶解性		
a	b		N-メチル-2-ピロリドン	ジメチルスルホキシド	ジエチルセリアミド
0.7	0.3	219	常温で溶解	100℃まで不溶	80℃で膨潤
0.5	0.5	207	80℃で溶解	同 上	100℃まで不溶
0.3	0.7	188	100℃まで不溶	同 上	同 上

* 「100℃まで不溶」とは「少なくとも100℃までは不溶」の意

以下 余白

実施例において透水量は、平膜の場合は圧力容器に約30mlの膜をセットし、中空糸膜の場合は20cm長の両端に注射針を挿入し、25℃、1 (kg/cm²G) の圧力で蒸留水を全透過して、単位面積あたりのろ液量を測定して求めた。

デキストランの阻止率Rは、透水量測定と同じ装置において、蒸留水のかわりに5%のデキストランT-500 (ファルマシア社製、平均分子量500000) の水溶液を25℃、1 (kg/cm²G) の圧力で膜面線速1 (m/sec) となるようにして透過し、ろ液中のデキストラン濃度C_pを経時的に測定し、最大値、C_{pmax} と元液濃度C_bから

$$R = \left(1 - \frac{C_{pmax}}{C_b} \right)$$

として求めた。

なお、デキストラン濃度はアッペ屈折率計 (御アタゴ社製) を用いた。

また、引張試験は、平膜を巾5mm、長さ7cmに切り、サンプル長が5cmになるようにチャックに

はさんで引張り破断したときの強度とした。断面構造の観察は走査型電子顕微鏡を用いた。

実施例1

重合体製造例1で得た前記(a) で表わされるポリエーテルケトン重合体15重量部、N-メチル-2-ピロリドン (東京化成製、試薬特級) 85重量部からなる重合体溶液を調製した。この溶液は60℃に加熱して得た。

該重合体溶液を30℃に冷却し、常温でガラス板上にキャストした。直ちに、20℃の水よりなる凝固浴中へ挿入し平膜を得た。十分水洗後、この膜の厚さは100μmであった。

透水量は450 (ml/ml²・hr・atm)、デキストランT-500を95%以上透過阻止する限外透過膜であった。また、この膜の断面構造は指状構造であった。

実施例2

実施例1で調製した重合体溶液を30℃の環状ノズルから吐出し、空気中 (温度30℃、相対湿度60%) を3cm走行させた後、30℃の水より

なる凝固浴へ導入し中空糸膜を得た。

なお、内部芯液としては、30℃の水を用いた。

十分脱溶媒した後の中空糸膜の内径は、750μm、外径は1550μm、膜厚は400μmであった。

透水量は、150 (ml/ml²・hr・atm) デキストランT-500を95%以上透過阻止する限外透過膜であった。また、この膜の断面構造は指状構造であった。

実施例3

重合体製造例1で得た前記(a) で表わされる重合体15重量部、N-メチル-2-ピロリドン75重量部、平均分子量600のポリエチレングリコール10重量部 (和光純薬製、試薬一級) よりなる重合体溶液を調製した。

該重合体溶液をガラス板上にキャストした後、50℃、相対湿度80%の雰囲気中に2分放置した。ひきつづき、20℃、40% N-メチル-2-ピロリドン水溶液からなる凝固浴中へ挿入し平膜を得た。十分水洗後のこの膜の厚さは250μm

であった。

透水量は500 (ml/ml・hr・atm)、デキストランT-500を30%透過阻止する限外透過膜であった。また、この膜の断面構造はスポンジ構造であった。

実施例4

重合体製造例2で得た前記(b)で表わされる共重合体(モル分率は $a=0.5$, $b=0.5$)15重量部、N-メチル-2-ピロリドン85重量部からなる重合体溶液を調製した。この溶液調製は、100℃にて行なった。

該重合体溶液を用いて、実施例1と同様の方法で厚さ250 μ mの平膜を得た。

透水量は100 (ml/ml・hr・atm)、デキストランT-500を95%以上透過阻止する限外透過膜であった。

まず、耐熱性評価のため、121℃のオートクレーブ中に12時間、水中浸漬の状態で処理したところ、透水量は処理前の値に対し103%であり、またデキストランT-500を95%以上透

過阻止した。引張強度保持率は98%であった。

次に耐酸・アルカリ性、耐有機溶剤性評価のため、試薬に常温で120時間浸漬した。その後、形状を観察し寸法変化がさほど認められないものは、引張強度を測定し、浸漬前の値に対する保持率を求めた。

結果を第2表に示す。

比較例1

ポリスルホン(U.C.C.社製、Udel®P-3500)、ポリエーテルスルホン(I.C.I.社製、VICTREX®300P)、ポリエーテルイミド(G.E.社製、ULTEM®1000)それぞれ15重量部をN-メチル-2-ピロリドン85重量部に対して溶解し、3種類の重合体溶液を調製した。実施例1と同様に、厚さ約300 μ mの平膜を製膜した。得られた膜の透水量を予め測定した。

次に、耐薬品性比較のリファレンスとして、実施例4と同様の方法で試薬に浸漬し、同様の評価を行なった。結果を第2表に示す。

以下 余白

第 2 表

	実施例4	比較例1		
	ポリ-ピロリドン	ポリスルホン	ポリ-エーテルスルホン	ポリ-エーテルイミド
ジメチルアセトアミド	B	D	D	D
ジメチルホルムアミド	B	D	D	D
ジメチルスルホキシド	A	C	D	B
アセトン	A	C	B	B
塩酸(1N)	A	A	A	A
次亜塩素酸ナトリウム(10%)	A	B	B	B
水酸化カリウム(1N)	A	A	A	B

A: 引張強度保持率 50%以上

B: 引張強度保持率 50%未満

C: 外観上の変化がある。(寸法変化、形状変化)

D: 溶解

特許出願人 旭化成工業株式会社